(1998年10月15日受付・1998年12月26日受理)

セルロース／チオシアン酸カルシウム水溶液の ゲル化とゲル構造

旭化成工業㈱基礎研究所 服部真貴子・寫谷芳彦
齊藤政利・岡島邦彦

Gelation and Gel Structure of Cellulose/aqueous Calcium Thiocyanate Solution System

Makiko Hattori, Yoshihiko Shimaya, Masatoshi Saito, and Kunihiko Okajima

Central Research Laboratories, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
11-7, Hacchonawate, Takastuki, Osaka 569-0096, Japan

Abstract : The gelation conditions of cellulose/aqueous calcium thiocyanate solution system were determined by temperature jump method and the structure of the gel was analyzed by DSC and X-ray measurements. The time necessary to occurring gelation was shorter for the higher molecular weight sample, the solution with higher concentration, and at lower temperature. For the all solutions, cloud point was observed before occurring gelation, suggesting that the gelation was induced by liquid-liquid two phase separation. The heat to formation of 1 mol of network junctions in the gel and the mean molecular weight of the chain adjoining adjacent crosslinks were estimated from melting point determined by ball drop method and the heat of fusion by DSC. The X-ray diffraction curve indicated that the gel is almost amorphous.

(Received 15 October, 1998 ; Accepted 26 December, 1998)

1. 緒 言

セルロースを繊維、分離膜、およびフィルムなどに湿式成型する工程においては、凝固過程での水素結合の再生、および結晶化によりゲル化が起こる場合が多い。これら成形体の物性はゲル化の条件によって左右され、ゲル化条件と成型体の構造との関係を把握することは重要である。しかし、セルロースのゲル化現象、およびそのメカニズムに関する報告は必ずしも多くはない。Kamideらは、4℃のセルロース／9%水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を-5℃付近へ冷却すると熱可逆ゲルを、一方、30℃の高温にすると不可逆ゲルを形成し、同系が2つのゲル化領域を持つことを明らかにした[1]。また、Hudsonらはセルロース／液体アンモニア／チオシアン酸アンモニウム溶液を冷却することによって23℃付近に融点を持

つアモルファス性の熱可逆ゲルが得られることを報告している[2]。セルロース／チオシアン酸カルシウム水溶液(aq. Ca(SCN)₂)系についても加熱によってセルロースが溶解し、その溶液は冷却によって熱可逆なゲルを形成する現象が古くから知られていた[3]。我々はこれまでにこの系の溶解挙動・溶解状態などの研究から、濃厚なaq. Ca(SCN)₂が、室温で木材パルプと付加化合物を生成し、さらに加熱によりそのセルロースを溶解する[4]、また水和した非解離の構造を持ったCa(SCN)₂がセルロースのC5およびC6位の酸素原子に溶媒和し、セルロース固体の水素結合を切断して、セルロースの誘導体化を伴わずに溶解する[5,6]ことなどを報告してきた。しかしながら、セルロース／aq. Ca(SCN)₂溶液を冷却した時に形成される熱可逆ゲルに関しては、その形成メカニズムやゲル構造など不明な点も多い。そこで、本報告ではセルロース／

55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液系のゲル化の相図およびそのゲル構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料

セルロースはアラスカパルプ社製のconifer pulp(Sample code: A970)と、これを25wt%aq. H₂SO₄で加水分解した分子量の異なる5点のサンプル(Sample code: A760, A550, A430, A290, A180)、およびキュプラアンモニウム溶液からの再生セルロースであるベンリーゼ®(旭化成工業㈱製, Sample code: B870)を用いた。各Sample codeの数字は、カドキセン粘度による粘度平均重合度[7]を示す。

チオシアン酸カルシウム水溶液(和光純薬製(大阪)Ca(SCN)₂・4H₂Oをイオン交換水に約60wt%になるよう溶解し、これを遠心分離(45℃, 5×10⁴G, 60分, Hitachi model CR20B2)して、わずかに含まれる白色の不溶物を除いた上澄み液をさらにG4のガラスフィルターで吸引濾過した。濾液中のチオシアン酸イオンの濃度を硝酸銀水溶液、チオシアン酸カリウム水溶液を用いた逆滴定[4]で求め、Ca(SCN)₂濃度が55wt%になるように計算量のイオン交換水を加えて55wt%Ca(SCN)₂水溶液を調製した。

2.2 セルロース溶液調製

セルロース試料はあらかじめ60-70℃、真空で6時間乾燥させた。乾燥後、秤量したセルロースに所定濃度になるように55wt%aq. Ca(SCN)₂を加え室温で1晩浸漬してから、窒素雰囲気下110℃、20分間攪拌溶解し、セルロース溶液を調製した。

2.3 相図

セルロース分子量・濃度の異なるセルロース溶液を冷却後ゲル状態で約8gずつ10mlの共栓付き試験管に小分けした。試験管内の空気を窒素ガスで置換し、共栓をし、さらにシールテープを巻いて密封した。サンプリングの際ゲル化していたサンプルを、試験管ごと110℃のオイルバスに20分間入れ、完全に溶解し熱履歴を除いてから、すみやかに10-80℃の各温度に保った恒温槽に入れて、温度ジャンプさせた。相状態を目視で観察し、落球法(SUS 304 3/22インチ)および倒置法で溶液の流動性がなくなる状態をゲルと判定した。

2.4 ゲル強度

約300gのセルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液を、溶解後速やかに500mlのビーカーに移し、ビーカーを直ちに25℃に保った恒温槽に入れゲル化を開始した。内径2cmのコルクボーラーで経時的にゲルをサンプリングし、2cmφ×1cmの円筒形のゲルを切り出した。切り出したゲルの圧縮応力をレオメーター CR-200D(㈱サン科学)を用い、

次の条件で測定した。温度; 25℃, アダプター径; 2cm, 圧縮速度; 60mm/min, 圧縮距離; 1mm。

2.5 ゲルの融点

セルロース分子量・濃度の異なるセルロース溶液を、冷却後ゲル状態で約5gずつ10mlのねじ口瓶にサンプリングした。これを容器ごと110℃のオイルバスに20分間入れ、完全に溶解し一相にしてから、すみやかに-20℃, 0℃, 25℃, 40℃の各温度に保った恒温槽に入れて、温度ジャンプさせ、1週間その温度で保ちゲルを形成させた。ゲル化させたサンプルをオイルバスに入れ、室温から1分間で1℃昇温し、9分間その温度に保つことを繰り返しながら、ゲルが融解するまで昇温した。ゲルの融解は落球法で判定した。ただし、低分子量、低濃度の領域はゲル強度が弱い面倒置法で目視によりその流動性から融点を判定した。

2.6 DSC

試料A970の6wt%セルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液を溶解後すみやかに25℃に急冷し、20時間保ちゲルを形成させた。このゲルをSUS製の密閉型容器に約25mgサンプリングし、セイコー電子㈱製DSC200で、室温から150℃まで、昇温速度5℃/minで測定した。

2.7 広角X線測定

試料A180の10wt%セルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液を10mmφのガラス管に密封し、110℃で20分間加熱したのち、すみやかに-20℃, 0℃, 20℃, 40℃の恒温槽にいれ、24時間保ちゲルを形成させた。このゲルをX線回折装置RU-300(㈱リガク製)を用いて、MoKα線を線源とし、加速電圧58kV、管電流300mA、反射法で測定した。また、同じ条件でガラス管に55wt%aq. Ca(SCN)₂を封入して測定した。

3. 結果と考察

3.1 ゲル化

Fig. 1にセルロース/aq. Ca(SCN)₂溶液を110℃から10-60℃に急冷させたときのセルロース濃度とゲル化に要した時間(t_g)の関係を示す。図はそれぞれa) 重合度970, b) 760, c) 550, d) 430, e) 290, f) 180である。また、Fig. 2には110℃から10-80℃に急冷したサンプルの24時間後の相状態を示す。Fig. 1から明らかにゲル化は急冷し保持した温度(T_q)が低い、セルロース濃度が高い、分子量が高いほど速やかに起こる。Fig. 2に示した24時間以内にゲル化するT_qとセルロース濃度の領域を見ると、セルロース濃度が1%以下の低濃度域では分子量の高い試料の方が高温領域でもゲル化する傾向にあるが、高濃度側では290以上の重合度(Fig. 2-a-e)では大きな差がない。重合度180の試料はセルロース濃度が高濃度側でも他の重

Fig. 1 Relationship between cellulose concentration and gelation time of cellulose/55wt% aq. calcium thiocyanate system when the system cooled quickly from 110°C to required temperature. Cellulose degree of polymerization ; a) 970, b) 760, c) 550, d) 430, e) 290, f) 180. Gelation temperature : ○, 10°C; △, 20°C; □, 30°C; ●, 40°C; ▲, 50°C; ■, 60°C.

合度の高い試料と比較するとゲル化する温度が低温で、ゲル化領域が狭く、たとえばセルロース濃度が10%のところでは分子量が290のものに比べても20°Cほど低温である。また本実験に用いたすべての試料においてはゲル化以前に曇り点が観察され、生成したゲルも白濁していた。その白濁度はゲル化の温度、セルロースの濃度、および分子量によって異なり、高分子量の試料溶液を低い T_g でゲル化させたものは光透過性が高く、その弾性も大きい。一方低分子量のサンプルになるほど、またより高温側で形成させたゲルほど、より白濁が進み、弾力は減少していった。また、50°Cや60°Cのゲル化温度では、ゲル化以前に溶液中に濃度むらが観察された。Komatsuら[8]はポリビニルアルコール/水系の降温時のゾル-ゲル転移曲線とスピノーダル曲線およびバイノーダル曲線との関係

を実験的に示し、ゲル化には液-液相分離を伴う領域(スピノーダル曲線より低温側)と伴わない領域(スピノーダル曲線より高温側)があること、またスピノーダル分解を起こすがゲル化しない相が存在することを示した。このことから、スピノーダル分解がゲル化の必要条件および十分条件とは限らないが、スピノーダル曲線より低温でゲル化する領域では、液-液相分離によって生じた濃厚相中で結晶化が起りポリマー鎖が固定されるとした。一方、著者ら[9]はナイロン66/塩化カルシウム/メタノール系について、曇り点より低温でゲル化が起り、液-液相分離によって生じた濃厚相中でゲルの架橋点が形成されることを報告した。ナイロン66の場合、架橋点の構造はその冷却温度域によって異なり、室温付近で形成したゲルでは濃厚相中でポリマー-ポリマー相互作用(微結

Fig. 2 Gelation phase diagram of cellulose/55wt% aq. calcium thiocyanate system after 24 hour when the system cooled quickly from 110°C to required temperature. Cellulose degree of polymerization : a) 970, b) 760, c) 550, d) 430, e) 290, f) 180.

晶)とポリマー-溶媒相互作用が関与した2種類の架橋点が存在すること、一方、0°C以下に急冷却した場合には濃厚相のポリマー鎖がガラス状態になって絡み合いを持ったまま運動が凍結され、架橋点となることを示した。いずれの場合もゲル化以前に曇り点が観察される場合には、液-液相分離による濃厚相中でゲルの架橋点が形成されている。これらのことから、白濁後ゲル化するセルロース/aq. $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 系でも液-液相分離が起り、濃厚相中に架橋点が形成されゲル化が誘発された可能性が高い。

Fig. 3に25°Cで生成したゲルの10%圧縮時の最大応力の経時変化を示す。a)はセルロース濃度0.5%で重合度の異なる試料について、b)は重合度が970でセルロース濃度の異なる試料について圧縮時の最大応力を示す。ただし重合度が180、セルロース濃度が0.5wt%のサンプルおよび重合度970でセルロース濃度が0.1%のサンプルはゲル化した後、ゲルを切り出したが自重で変形し円筒形を保持できなかった。いずれの条件で生成したゲルも圧縮時

の最大応力が平衡に達するまでに約10時間かかる。また、セルロース濃度が0.5wt%以下のサンプルでは時間とともに離漿が観察され、セルロース濃度が低く低分子量のサンプルほど離漿の量は多く、その離漿量は最大で初期のゲル体積の10%以内であった。Fig. 1に示したようにこれらのサンプルは30分以内でゲル化した。巨視的には流動性を失っても構造の安定化には長時間かかる。この平衡時の最大応力値と、重合度およびセルロース濃度の対数-対数プロットをFig. 4のa), b)にそれぞれ示した。ゲルの応力は重合度とともに大きくなるが、重合度が約300以下で重合度の低下とともに急激に圧縮時の応力が小さくなる。また濃度の増加と共に応力は大きくなる。ポリスチレンのようにrandom coilと見なせる屈曲性分子鎖の化学架橋したゲルに対してはゴム弾性理論が適用でき、以下の式を用いてゲルのずり弾性率から架橋点間分子量を求めることができる[10, 11]。

$$G = \rho RT / M_c \quad (1)$$

ここで、 G はずり弾性率、 ρ はポリマー濃度、 R は気体定

Fig. 3 Relationship between maximum stress at 10% compression of cellulose/55wt% aq. calcium thiocyanate gel generated at 25°C and aged time. a) cellulose concentration was 0.5wt% with various DP. DP: ○, 970; ●, 760; △, 550; ▲, 430; □, 290. b) DP was 970 with various cellulose concentration. Cellulose concentration: ○, 4wt%; ●, 3wt%; △, 2wt%; ▲, 1wt%; □, 0.5wt%; ■, 0.2wt%.

数, T は絶対温度, M_c は架橋点間分子量である。しかしながら, Mitchell[12]は多糖類の多くは分子内水素結合と分子鎖の剛直性のためゴム弾性理論を適用はできないと結論した。同系の場合も4水和の非解離の $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ がセルロース分子のC5およびC6位の酸素原子に溶媒和し, セルロース分子のグルコピラノース環平面に溶媒が平行に広がった構造を取っている[5,6]ため, 元来, 半屈曲性高分子であるセルロース分子の屈曲性は減少し, 剛直性を増しているものと考えられる。そのため(1)式をそのまま適用して架橋点間分子量を求めることはできないが, ポリマー濃度の異なるゲルの架橋点部分の構造が同じであれば, ひずみに対する応力はゲル中の網目構造を形成している架橋点の密度を反映するものと考えられる。Fig. 4 b)に示すように濃度に対して応力は比例関係ではないがゲル中の高分子濃度の増加と共に架橋点数が増加しているものと考えられる。一方, Fig. 4a)から $\text{DP}=300$ 以下で急激に応力が低下している事実は, この分子量を境に網

Fig. 4 a) Relationship between maximum stress of 10% compression after equilibrium and degree of polymerization. b) Relationship between maximum stress of 10% compression after equilibrium and cellulose concentration.

目構造に寄与する有効架橋点が減少していることを示していると思われる。無限網目構造を形成するには1分子内に最低2個以上の架橋点が存在する必要があるが, $\text{DP}=300$ 以下では架橋点間分子量の平均値が分子量以上であると考えられる。

3.2 ゲルの融解

Fig. 5(a)~(f)に分子量の異なるセルロース濃度0.1-12 wt%で, 1週間以上それぞれ -20°C , 0°C , 25°C , 40°C で形成させたゲルの融点を示す。3.1節で示したようにゲル化速度や目視によるゲルの透明性はゲル化温度により異なるが, ゲルの融点はゲル化温度にはほとんど影響せず, セルロース濃度が0.5%以上の領域ではセルロースが55wt% aq. $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ に溶解する温度(約 95°C)[4]に近い。また, この融解曲線はFig. 2のゲル化の相図のゲル化領域の曲線の形状と似ているが, その温度は約 40°C 高温側であり, ヒステリシスを示す。

ゲルの融点からEldridge-Ferryの理論[13]を用いて, 下記の式によりゲルの架橋点エネルギーを求めることができる。

Fig. 5 Relationship between gel melting temperature for cellulose/55wt%aq.Ca(SCN)₂ gel aged for 1 week and cellulose concentration. Degree of polymerization of cellulose; a) 970, b) 760, c) 550, d) 430, e) 290, f) 180. Gelation temperature: ○, -20°C; ●, 0°C; □, 25°C; ■, 40°C.

$$\ln C = \Delta H_c / RT_m + (\text{const})_1 \quad (2)$$

$$\ln M_w = \Delta H_m / 7RT_m + (\text{const})_2 \quad (3)$$

ここで、Cはポリマー濃度(g/l)、M_wはポリマーの重量平均分子量、Rは気体定数、T_mはゲルの融点(K)、ΔH_cとΔH_mは共にゲル中の架橋点1モルの生成エネルギーである。2分子の会合により架橋点が形成される場合には、ΔH_cとΔH_mは等しくなる。架橋点が複数の高分子鎖nから成る場合は両者の関係は式(4)のようになる[14]。

$$\Delta H_c = \Delta H_m / (n-1) \quad (4)$$

Kamideらはセルロース/9%NaOH水溶液の濃度の異なる冷却ゲル(熱可逆ゲル)の融点から、架橋点が2成分の会合からなると仮定して(2)式を用い、その架橋点の生成エネルギーを31kJ/molと見積もった[1]。Hudsonらは(2)-(4)式を用いて、セルロース/液体アンモニア/チオシアン酸アンモニウム溶液を-12°Cに冷却して得られる熱可逆ゲルの架橋点生成エネルギーが150-460kcal/molであり、架橋点に含まれる高分子鎖数nが約3になることを示した[2]。

Fig.6に-20°Cで生成したセルロース/55wt%aq.Ca

Fig. 6 Plot of 1/T_m versus log C, for the Cellulose/55wt%aq.Ca(SCN)₂ gel aged at -20°C. Degree of polymerization: ○, 970; ●, 760; △, 550; ▲, 430; □, 290; ■, 180.

(SCN)₂ゲルの融点の逆数を濃度の対数に対してプロットしたものを示す。どの分子量のゲルに対しても融点の逆

数は濃度10g/l-100g/lの範囲では濃度の対数に対して直線で近似できる。この傾きから(2)式を用いて ΔH_c を求めた。0°C, 25°C, 40°Cで生成したゲルも同様にして、 ΔH_c を求めた。得られた値をTable Iに示す。一方、-20°Cで生成した1%-6%の濃度のゲルに対してそれぞれ融点の逆数を分子量の対数に対してプロットしたものをFig.7に示す。これも直線で近似でき、直線の傾きから(3)式を用いて、 ΔH_m を求め、0°C, 25°C, 40°Cで生成したゲルに対しても同様の計算を行った。得られた ΔH_m の値をTable Iに示した。Table Iに示した ΔH_c および ΔH_m の平均値から平均の ΔH_c は約100kcal/mol、平均の ΔH_m は約1000kcal/molであった。また(4)式から1架橋点に含まれる高分子鎖数 n は10本となった。これらの値はセルロース/9%NaOH水溶液の冷却ゲルやセルロース/液体アンモニア/チオシアン酸アンモニウム溶液のゲルで得られた架橋点の生成エネルギーより大きく、本系のゲルの方がより強固な架橋点構造を持っているものと考えられる。

Table I ΔH_c , ΔH_m of cellulose/aq.Ca(SCN)₂ gel generated in various conditions.

Gelation Temp/°C	DP	ΔH_c /kcal·mol ⁻¹	Gelation Temp/°C	Conc./wt%	ΔH_m /kcal·mol ⁻¹
-20	970	99	-20	1	881
	760	106		1.5	988
	550	98		2	1018
	430	86		3	1213
	290	95		4	980
	180	76		5	1349
0	970	100	0	1	1044
	760	101		1.5	1162
	550	111		2	1090
	430	102		3	1257
	290	93		4	1131
	180	84		5	1124
25	970	127	25	1	1085
	760	108		1.5	810
	550	—		2	1221
	430	118		3	981
	290	92		4	1260
	180	68		5	1818
40	970	143	40	1	1178
	760	101		1.5	899
	550	101		2	939
	430	110		3	1055
	290	95		4	1677
	180	77		5	757

Fig. 7 Plot of $1/T_m$ versus $\log M_w$, for the Cellulose/55wt%aq.Ca(SCN)₂ gel aged at -20°C. Cellulose concentration: ■, 1wt%; ●, 1.5wt%; ▲, 2wt%; ◆, 3wt%; □, 4wt%; ○, 5wt%; △, 6wt%.

Fig.8に試料A970の6wt%溶液を25°Cで20時間保ち生成させたゲルの昇温時のDSC曲線を示す。65°Cから92°Cにかけて吸熱ピークがみられたが、非常にブロードで小さなピークである。このピークの終了温度はFig.5の融解温度とほぼ同じであり、ゲルの融解に起因するものと考えられる。同系のゲルの架橋点の基本結合が水素結合からなると仮定して、吸熱量からゲル架橋点の密度を概算した。吸熱量はゲル全体の単位重量当たり0.5J/gであり、セルロース重量当りに換算すると8.3J/g、グルコース単位当たり0.3kcal/molである。グルコース単位当たり分子間の水素結合はC2-OHとC6-OHの2カ所で可能、水素結合は2分子会合、また水素結合のエネルギーが約5kcal/mol⁻¹[15]であることを考慮すると、グルコース単位当

Fig. 8 DSC curve of cellulose/55wt%aq.Ca(SCN)₂ gel with 6wt% cellulose concentration and DP=970 aged at 0°C for 20h.

りでは約5kcal/mol⁻¹の水素結合が可能となり、DP=970、セルロース濃度6%のゲルではグルコースは17個に1個の割合で架橋点に含まれていることになる。先の同系のゲルの架橋点が約10本の高分子鎖からなりその生成エネルギーが約1000kcal/molであることを考慮すると、1架橋点あたりに1本の分子鎖の連続した20個のグルコースが架橋点に含まれていることになるので、平均化した構造では20個のグルコースが架橋点に含まれ、続く約320個のグルコースは架橋点には含まれず、また20個のグルコースが架橋点に含まれるといった構造が提案できる。この結果は、Fig.4.a)でポリマーの濃度が0.5wt%と異なる実験ではあるが重合度が300以下で圧縮時の応力が急に減少し、平均の架橋点間重合度が300と考えられることと一致する。

3.3 ゲルの構造

Fig.9に-20°C, 0°C, 20°C, 40°Cでそれぞれ24時間生成させたゲルと溶媒のX線回折図を示す。ゲルの生成温度には関係なく、わずかに2θ=5.1°付近にピークが観察されるが、ブロードなピークでありほとんどアモルファス状態である。このピーク位置はCuKα線に換算すると2θ=11.1°に相当する。この値はちょうどセルロースII型結晶の(110)の12.8°とセルロース/aq. Ca(SCN)₂付加化合物で観察された10.5°[4]の中間に相当する。セルロース/aq. Ca(SCN)₂付加化合物ではセルロースの水素結合はほぼ切断されて、昇温によるミクロブラウン運動の増加によって溶解していくための結晶の融解熱はDSCでは検出できなかったこと[4]を考慮すると、このゲルの架橋点はセルロースII型由来の結晶構造の面間隔がわずかに広がったような構造である可能性が高く、3.2節でゲルの基本結合をセルロースの水素結合と仮定したことを支持する。しかし、その規則性も密度も非常に低く、ほぼアモルファスであると

言える。

4. 結 論

本研究で得られた結果は次の通りである。

(1)セルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液系のゾル-ゲル転移の相図を明らかにした。ゲル化速度はセルロースの分子量・濃度が高いほど、またゲル化温度が低いほど速いが、24時間後のゲル化領域は分子量には大きく影響されない。

(2)セルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂溶液系ゲルはゲル化後もその弾性率は大きくなりほぼ10時間で平衡に達する。

(3)セルロース/55wt%aq. Ca(SCN)₂ゲルは溶液の液-液相分離による濃厚相の生成に起因する可能性が高い。

(4)ゲルはアモルファスであり、ゲルの融点から求めたゲル架橋点の生成エネルギーは約1000kcal/molである。

文 献

1. K. Kamide, M. Saito, and K. Yasuda, *ACS SYMPOSIUM SERIES*, **489**, 184 (1992).
2. S. M. Hudson, and J. A. Cuculo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 499 (1982).
3. H. E. Williams, *J. Soc. Chem. Ind.*, **40**, 221T (1921).
4. M. Hattori, Y. Shimaya, and M. Saito, *Polym. J.*, **30**, 37 (1998).
5. M. Hattori, T. Koga, Y. Shimaya, and M. Saito, *Polym. J.*, **30**, 43 (1998).
6. M. Hattori, Y. Shimaya, and M. Saito, *Polym. J.*, **30**, 49 (1998).
7. W. Brown and R. Wirkström, *Eur. Polym. J.*, **1**, 1 (1965).
8. M. Komatsu, T. Inoue, and K. Miyake, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 3030 (1986).
9. M. Hattori, and M. Saito, *Polym. J.*, **28**, 139 (1996).
10. E. Klein, and E. Jenkel, *Z. Naturforsch.*, **7a**, 800 (1952).
11. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, p65.
12. J. R. Mitchell, *J. Texture Studies*, **11**, 315 (1980).
13. J. E. Eldridge and J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **58**, 992 (1954).
14. M. A. Harrison, P. H. Morgan and G. S. Parks, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1361 (1972).
15. H. Sobue, "Cellulose Handbook", H. Sobue and N. Migita, Ed., Asakura, Tokyo, 1958, Chapter I, p14.

Fig. 9 X-ray spectroradiograph of cellulose/55wt% aq. Ca(SCN)₂ gel aged at various temperature for 24h. Gelation temperature ; 1) -20°C, 2) 0°C, 3) 25°C, 4) 40°C. 0) 55wt% aq. Ca(SCN)₂.